(19)П本国特許广(JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平5-57148

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

技術表示簡所

B 0 1 D 53/36

103 Z 9042-4D

53/04

A 9042-4D

53/34

A 6953-4D

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-224289

(22)出願日

平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000003997

FΙ

日産自動車株式会社:

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 金坂 浩行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

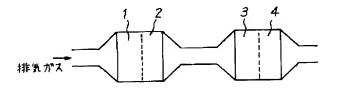
(74)代理人 弁理士 杉村 曉秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒装置

(57) 【要約】

【目的】 内燃機関の排気カスを浄化するための、充分 な炭化水素の浄化能力を持つ排気ガス浄化用触媒装置を 得る。

【構成】 排気ガス流の上流側に炭化水素の吸着、改質 剤としてのゼオライトから成る吸着剤層と、下流側に触 媒活性成分を含む無機物から成る触媒層を備えた排気ガ ス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層と同一の ハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ 備えた触媒を直列状に2個以上配置して構成する。或い は吸着剤層を備えたハニカム担体を排気ガス流の上流側 に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備 え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライ ト層と、これとは異なる下流側のゼオライト層から構成 する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガン流の上流側の炭化水素の吸着、 **改質剤したこのゼオライトから成ら吸着剤層領域と、下** 流側に触媒活性成分を含む無機物が心成る触媒層領域や 備えた排気カス浄化用無媒装置にはいて、吸着剤層と触 媒層しを同一のパニカス担体が排気カス流の主流側と下 流側にそれぞれ備えた触媒を、直列サビ2嬰以上配置し たことを特徴とする排気ガス浄化用触媒装置。

【請封項2】 請封項1記載の排気カフ浄化用触媒装置 において、吸着剤層を備えたニニカム担体を排気ガス流 10 の上説側に備え、触媒層を備えた別の・ニカム担体を下 流側に備え、更に上記を吸着削層が排気カス流の上流側 のゼオッイト層と、これとは異なら下流側のゼオライト 層から成ることを特徴しする排気カス浄化用触媒装置

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、内燃機関の排気ガス 浄化用触媒装置に関する。

[0002]

【従来の技術】内燃機関の排気カフ浄化のため、排気カ 20 ス浄化用触媒が現在使用されており、多数の触媒が提案 されている。これ等の触媒は排気カフ浄化用触媒装置内 に配設され使用されている。かから状况下で排気ガスの 有害成分のうちの炭化水素の排気浄化能の向上が環境問 題の上からも求められている

[0003]

【発明が解决しようとする課題】消化水素の浄化能はず スの温度の影響、炭化水素種の影響を強く受ける。従来 の貴金属触媒のみを用いた排気ガス浄化用触媒装置で は、このような排気ガスの温度の影響やエンジンの燃焼 30 状態の違いによる炭化水素種の影響により、充分な炭化 水素の浄化能力が得られないという問題があった。

[0004]

【課題を解决するための手段】この発明は、このような **従来の問題点に着目してなされたもので、ハニカム担体** の前部即も排気ガス流の上流側に岸化水をの吸着、改質 村としてのセオライトをコーティングし、後部即も排気 ガス流の下流側に触媒活性成分を含む無機物をコーティ プレて触媒とし、その触媒を直列状に2個は上配置し 排気ガス浄化用触媒装置とするか、または、ペニカム担 40 体の前部則も排気ガス流の上流側に崖化木素の吸着。改 質を存なうむオライトをコーティングし、後部即も排気 ガス流の下流側に前部と異なる原化水素の吸着、改質特 性をむっせオライトをコーティ、クレ、更に触媒層を備 立た別のパニカム担体を排気カで流の下流側に配置して 排気ガス浄化用触媒装置とすることにより、充分な次化 水素の净化能力を持つ排気カマ净化用触媒装置が得られ ることを知見しこの発明を達成するに至った。

[0005]

【作用】 白燃機関の排気ガン净化のため、排気ガフ净化 50 実施例 1

用触媒が現在使用されているが、前述の如二、排気ガス のうち、炭化水素の浄化能はガスの温度の影響、炭化水 表種の影響を強い受ける。従来の肯金属触媒のみを用い た排気ガス浄化用触媒装置では、このような排気ガスの 温度の影響やす。三つの燃焼状態の違いによる炭化火素 種の影響により、充分な炭化水麦の浄化能力が得られた。 いという問題があった。

【000ヵ】本允明の第1の允明の排気力で浄化用無媒 装置においては、排気ガス流の上流側の岸化水奉の吸。 着、改質剤としてのセオンイトが心成る吸音剤層質域 と、下流側に触媒活性成分を含む無機物がつ成る触媒層 領域を備立た排気ガス净化用無媒装置において、吸着剤 層と触媒層とを同一のトニカム担体の排気ガス流の上流 他と上流側にそれぞれ備えた触媒を、直列状に2個以上 配置した排気カス净化用触媒装置ししている

【0007】図1は第1の発明の一例の排気カス浄化用 触媒装置を示す四、図示すう装置は触媒を直列状に2個 配置したもので、1は第1の触媒の改善剤層、2は第1 の触媒の触媒層、3は第2の触媒の吸着剤層。4は第2 の触媒の触媒層を示す

【0008】また第2の発明においては、吸着剤層の備 えたパニカム担体を排気ガス流の上流側に備ぐ、触媒履 を備えた別のパニカム担体を下流側に備え、更に上記吸 着剤層が排気カス流の上流側がビオライト層しこれとは 異なる下流側のヒオライト層から構成された排気カス浄 化用触媒装置としている。図には第2の発明の一個の排 気力ス浄化用触媒装置の吸着削層を備立たたっカム担体 を示す図で5は排気カス上流側のじすうイト層、6は排 気ガス下歳側のセナライト層を示す。

【0009】七オライトは、炭化水素を吸着する能力を 有しておりその吸着特性は、ゼオッイトの種類やイオン 交換を行なう 元素の種類により異なってくる。また、ゼ オライトには、炭化水素の吸着能のみではなく、炭化水 素を改質する特性を有しており、これもセオライトの種 類やイオン皮換を存なう元素の種類により異なって(

【0010】本発明の装置においては貴全属触媒の前部 即も排気カス流の上流側にゼオノイトを用いた改質、吸 着材を配置することにより、エンデンより放出される排 気ガス中の炭化水素を改質、吸着材の部分でガス温度が 低温の時には吸着することにより除去し、ガス温度が上 昇した時には貴金属触媒で反応してすい炭化水素種に改 質することにより尚化水素の浄化能を向上さける。ま た。異なるセナライトを用いて2個以上の組合せで用い ているため排気カス中の幅広い片化水差種に対応でき、 広い範囲での単化水素の浄化能の向上に寄与する。

[0011]

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例により 説明する。

Ceを3重量%担持し熱安定化した活性アルドナ料末 (BET比表面積1:0m; 'g) き攪拌しながら、ジート ロジアとよ社全硝酸高液や噴霧1、黄煙後、空気中 40 0 で で 2 時間焼成し 二白 全担持量 1 0市量%の白 色担持 アルコナを得た。また、硝酸ロ、ウム溶液、活性アルコ ナ粉末 (BET比對面間190 m g) を用い、同様の方 法でロックス担持量 1 0重量%のロシウム担持でルーナ 粉末を得た

【0012】 1:記臼全担持アルーナ約 1:1,266 g. ロジ ウス担持アルドナ粉 F 196g, GO 梅末 384g、及び硝 10 酸酸性アル・ナンル セニーマイトアルミナ10重量%電荷 液に、10重量%硝酸水溶液を加えて得られたフルケス。22 2 夏上在磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してステリ 一液を得た。このファリーを用いてコーティンイト製モ プリプ組体は側について網様にして、夜方部分のみを浸 潰したのちェアーフローして全分なスプリーを除去し乾 燥した夜、100℃ご2時間空気中で焼成する工程を3回 繰り返し、約 270g.しのコート量の触媒コート層を得

【0013】さらに、上記コーティング担体の1個につ 20 いて前方部分をモルテナイト粉末1,800 g、シリカノル (周形号20%) 1.470 g、及び水 1,470gと互磁性ホー ルミルに投入し、混合粉砕したスプリー液に浸漉したの ちエアーフローで全分なスプリーを除去し乾燥した後、 400 むて2時間空気中で焼成する工程を3回繰り返しコ ート量が約270 g・レとなるようにコーティングを行い 触媒No.1Aを調整した

【0014】 上記の貴金属スプリーのみをコーティング したモノリス担体について前方部分を ZSM うしますって ト粉末 1,800g、シリカ / A (固形分20%) 1,170 g、 及び水1.170 gとを磁性ホールミルに投入し、混合粉砕 したスプリー液に浸漬したのちエアープローで全分なス ラリーを除去し乾燥した板、400 年で2時間空気中で焼 成する工程を3回繰り返しコート量か約 270g・Lしな るようにコーティ、クタイト触媒No I Bを調製した

【0015】調製した触媒1Aを前方にして直列状に配 置して触媒装置1を得た

【0016】 実施例2

·方のゼナライト将末としてモルデナイトの代わりにY 型ゼイライトを用いた以外は、実施例1の触媒装置No 1 40 と同様にして、触媒装置とを調製した。実施例1と同様 にして貴金属触媒をコーティングした担体の1個につい て前方部分をY型セオライト粉末1,800 g。シリカイル (固形分20%) 1,170 g. 及け水1,170 gとを磁性ホー ルミルに投入し、混合粉砕したプラリー液に浸漉したの ちェアープローで至分なステリーを除去し乾燥した後、 400 で ごご時間空気中で焼成する工程を3回繰り返しコ ート量が約 270g ししなるようにコーティングを行い 触媒 No. 2 A を調製した

同様に ZSM - 5 ゼオライトをコーティングし触媒 No. 2 Bキ調製した。調製した触媒No コスキ前方にして直列 状に配置して触媒装置24母だ

【0018】実施付3

>おのゼオライト粉末としてモルラサイトの代りに入型 セオライトを用いた以外は、実施例1の触媒装置No.1と 同様ごして、触媒装置No (を調整した) 実施例1と同様 にして背色属触媒キューティップした担体の1個につい で前方部分をX型にオライト模式1-800 g. . リカブル (周形分20%) 1,170 g、及け木1,170 gと多磁性ボー ルドルに投入し、混合粉砕したノブリー液に浸漬したの ものアーブローで全分なソシリーと除去し乾燥した寒、 400 でて2時間空気中で焼成する工程を3回繰り返しコ ート量が約 270g。 ししなるようごコーディングを行い 触媒 No 3 A を調製した。

【0019】もう1個のコーティンで担体は実施例1と 同様に /SM - 5 ゼオライトをユーティング し触媒 No. 3 Bを調製した。調製した触媒No BAを前方にして真列 状に配置して触媒装置3を得た

【0020】実施例4

実施例1と同様にしてモルテナイト、ZSM ッカヤ舎むみ シリーを調製しモノリス担体の前部にモルテナイトを後 部にZSM 5をコートインプリ無媒 No 4 Aを調製した。 実施例1と同様な貴金属を含むスラリーを調製しモノリ フ担体全部にコーティ、クキ行い触媒 No. 4 B を調製し

【0021】調製した触媒 No. 4 A を前方にして直列状 に配置して触媒装置4を得た。

【ロロセ2】 実施例5

実施例2と同様にしてY型セオ・イト、ZSM ~5を含む スプリーを調製しモノリス担体の前部にY型ゼオライト を後部に ZSMー5をコーティ、『し触媒Mo. 5Aを調製 した。実施例1と同様な貴金属を含むスラリーを調製し モノリス担体全部にコーディングを行い触媒 No. 5 Bを 調製した。

【0023】調製した触媒 No 5Aを前方にして直列状 に配置して触媒装置 5 を得た。

【0024】実施例6

実施例のと同様にしてX型セナライト、ZSM 5を含むス テリーを調製しモノリス担体の前部にX型セオライト を、後部にZSM - 5キコーディングし触媒 No. 6Aを調 製した。実施例15同様な貴金属を含むスラリーを調製 しモノリス担体全部にコーティングを行い触媒 No. 6 B を調製した。

【0025】調製した触媒6Aを前方にして直列状に配 置して触媒装置 6を得た

【0026】実施例で

Ceを3重量%担体し熱安宝化した活性アルミナ粉末 (BET比表面積120m/g) を攪拌しながら、ジニト 【0017】もう1個ウコーティンで担体は実施例1と 50 ロジアミン・ハラジウム溶液を噴霧し、乾燥液、空気中 100 C で2時間焼成してハラジウス担持量 1.0重量%の ハラジウス担持アルミナ 筋末を得た。また、硝酸ロシウス 石砂、活性アルーナ粉末(BE 1 比表面120m 「g) を用い、同様の方法でロンウム担持量 1.0重量のロジウム担持でルーナ粉末を再た

【0027】上記ペッシウム担持アルミナ粉末 1266 g、ロジウス担持アルミナ粉末 126g、C e O - 粉末/8 4g、及け硝酸酸性アカッナブル (ベーマイトアルミナ 10重量%整滴液に、10重量%硝酸水溶液を加えて母しれ たプル) 2,222g与4砂性ホールミルに投入し、混合粉 - 10 砕してスプリー液を得た。このフツリーを用いてコーションイト製モプリス担体は個について同様にして、後力 部分のみを浸漬したのもユアーフローして全分なスラリーを除力し乾燥したが、400 C C 2時間空気中で焼成す の工程をは回繰り返し、約1270g しのコート量の無媒 コート層を得た。

【0028】さらに、上記コーディンク担体の1個について前方部分をモル・サイト榜主1,800 g、ノリカソル (国形分20%) 1,170 g、及び水1,170 gとを磁性ホールミルに投入し、混合物砕したスプリー被に浸漬したの 20 ちェアープローで全分なスラリーを除去し乾燥後、400 ℃で2時間空気中で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約1,270 g 「L となるようにコーディングを行い触媒 No 7 A を調製した

【0029】上記の貴金属フラリーのみをコーディングしたモノリス担体について前方部分をZSM 5ゼナウィト粉末1,800 g、シリカフル (園形分20%) 1,170 g、及び水1,170 gとを磁性ホールミルに投入し、混合粉砕したスプリー酸に浸透したのちエアープローで金分なスプリーを除去し乾燥した暖、100 Cて2時間空気中 30 で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約つ70gデルとなるようにコープインでを行い触媒No. 7 Bを調製した。

【 0 0 3 0 】調製した触媒No. 7 Aを前方にして直列状に配置して触媒装置 7 を得た。

【0031】実施例8

一方のドナライト粉末としてモルデナイトの代りにY型セオライトを用いたけ外は、実施例での触媒装置No. 7と同様にして、触媒装置8を調製した。実施例でと同様にして貴全属触媒をコーティ、クした担体の1個につい。40で前方部分をY型セオライト粉末1,800 g. . リカッル (固形分20%) 1,170 g. 及び水1,170 g.とを磁性キールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸積したのセエアーフローで全分なスラリーを除去し乾燥した液、400 Cで2時間空気中で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約270g. しとなるようにコーティンクを行い触媒No. 8 A を調製した

【0032】もう1個のコーティング担体は実施例1と 同様にZSM-5ゼオライトをコーディンでし触媒No. 8Bを調製した。調製した触媒No.8Aを前方にして直 50

列状に配置して触媒装置8を得た

【0033】上記に示した実施例では、ゼオウイトとしてモルデナイト、Y型セオウイト、X型ゼオウイトを用いた例を示したがそれ以外のゼオウイトとして2~10Aの細孔径を持つゼオウイトならば、同様にして用いることができる。またゼオウイトとして銅、鉄、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル等の金属または Pd 、Pt 、Rh等の貴金属溶液を用いてイオン交換を行なったゼオライトを用いても同様な効果が得られる。

【0034】比較例1~4

比較例として触媒装置1の触媒1Aのみを用いた比較例1の触媒装置No.101と、触媒装置4の触媒4Bのみを用いた比較例2の触媒装置No.401と、触媒装置4の触媒4Aとしてモテルナイトのみをコーティングした比較例3触媒装置No.402と、触媒装置7の触媒No.7Aのみを用いた比較例4の触媒装置No.701を調製した。

【0035】上記各実施例、比較例の触媒について車両 (日産自動車(株)製セドリック排気量 2000 cc) を用 いて図3、表1のHC排出特性を示す LA 4 モードエミ ッションでのHC净化率を評価した結果を表2に示す。

[0036]

表1, LA-4モードHC成分組成

HC成分	組成比率
オレフィン系	40 %
アロマ系	30 %
パラフィン系	30 %

[0037]

表 2, 評価結果

触媒装置	HC浄化率	備考
1	94 %	実施例1
2	90 %	尖施例 2
3	93 %	実施例3
4	95 %	実施例4

7

5	90 %	実施例 5
6	94 %	実施例6
7	96 %	実施例7
8	92 %	実施例8
101	88 %	比較例1
401	83 %	比較例2
402	87 %	比較例3
701	89 %	比較例4

[0038]

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、排気ガス流の上流側の炭化水素の吸着、改質剤と 20 してのゼオライトから成る吸着剤層領域と、下流側に触媒活性成分を含む無機物から成る触媒層領域を備えた排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層とを同一のハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ備えた触媒を、直列状に2個以上配置し排気ガス*

*浄化用触媒装置とするか、または、吸着剤層を備えたハニカス担体を排気ガス流の上流側に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライト層と、これとは異なる下流側のゼオライト層から成る排気ガス浄化用触媒装置とすることにより、充分な炭化水素の浄化能力を持つ排気ガス浄化用触媒装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置の 10 配置図である。

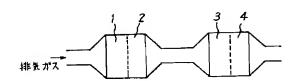
【図2】第2の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置の 吸着剤層の備えたハニカム担体の配置図である。

【図3】実施例および比較例の触媒のHC浄化率測定試験におけるLA-4モード運転のHC排出状況を示す線図である。

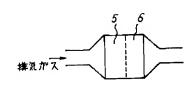
【符号の説明】

- 1 第1の触媒の吸着剤層
- 2 第1の触媒の触媒層
- 3 第2の触媒の吸着剤層
- 4 第2の触媒の触媒層
- 5 排気カス上流側のゼオライト層
- 6 排気ガス下流側のセオライト層

【図1】



【図2】



(6)

